



Le Ministre des Affaires Économiques,

Vu la loi du 24 mai 1854 sur les brevets d'invention;

Vu le procès-verbal dressé le 4 janvier 1973 à 14 h. 50
au Service de la Propriété industrielle;

ARRÊTE :

Article 1. — Il est délivré à la Sté dite: THE B.F. GOODRICH COMPANY,
230, Park Avenue, New York (Etats-Unis d'Amérique),

repr. par l'Office des Inventions à Bruxelles,

un brevet d'invention pour: Elastomères à terminaison phénolique,

(Inv.: Mr. Chang Kiu Riew),

Article 2. — Ce brevet lui est délivré sans examen préalable, à ses risques et périls, sans garantie soit de la réalité, de la nouveauté ou du mérite de l'invention, soit de l'exactitude de la description, et sans préjudice du droit des tiers.

Au présent arrêté demeurera joint un des doubles de la spécification de l'invention (mémoire descriptif et éventuellement dessins) signés par l'intéressé et déposés à l'appui de sa demande de brevet.

Bruxelles, le 31 janvier 1973

PAR DÉLÉGATION SPÉCIALE:

Le Directeur Général,

R. RAUX

793560 ORIGINAL

17196

D. 9426

REMOIRE DESCRIPTIF

déposé à l'appui d'une

DEMANDE DE BREVET D'INVENTION

formée par

-) la société dite: THE B.F. GOODRICH COMPANY

Pour

Elastomères à terminaison phénolique.

Inventeur : CHANG KIU PIEW

Les élastomères à terminaison carboxy sont bien connus et ont été utilisés pour différents objets, notamment pour l'assouplissement des matières plastiques telles que les résines époxy. Ces élastomères sont décrits par Siebert dans le brevet des Etats-Unis d'Amérique n° 3.285.949. Ces élastomères sont différents des vrais plastifiants en ce sens qu'ils ne se dissolvent pas dans la matière plastique, mais qu'ils forment plutôt une phase dispersée séparée plus ou moins fluide. Toutefois, pour améliorer sensiblement les propriétés des matières plastiques, il a fallu recourir généralement à l'emploi d'importantes quantités d'agents assouplissants qui réduisent considérablement la résistance et le module des produits plastiques.

La Demanderesse a préparé une nouvelle classe d'élastomères assurant une remarquable amélioration de la résistance aux chocs lorsqu'on les utilise en très faibles proportions dans des matières plastiques à base de résines époxy dures et, par ailleurs, fragiles, sans cependant modifier sensiblement la dureté ou le module d'élasticité des produits.

On peut désigner cette classe d'élastomères par l'expression "caoutchoucs liquides à terminaison phénolique". On peut les préparer aisément en faisant réagir les caoutchoucs à terminaison carboxy connus antérieurement avec des diphénols, de façon que le produit soit constitué d'un polymère élastomère comportant une chaîne assez longue et terminée à une extrémité et, de préférence, aux deux extrémités, par un groupe hydroxy-phénolique.

L'ossature de l'élastomère est, de préférence, un polymère ou un copolymère diénique, en particulier, un polymère liquide de butadiène, seul ou avec de faibles proportions de monomères copolymérisables tels que le styrène, l'acrylonitrile ou l'acrylate d'éthyle. Les caoutchoucs liquides à terminaison carboxy sont disponibles dans le commerce et peuvent être préparés par différents procédés tels que celui décrit par Siebert dans le brevet des Etats-Unis d'Amérique précité. Outre les polymères de butadiène, on peut

également préparer des polymères analogues à partir d'isoprène, de chlorobutadiène et d'autres matières premières, par des procédés classiques, ces polymères comportant des groupes carboxy terminaux et étant utiles comme matières premières pour la présente invention.

Le diphenol, qui est l'autre réactif, peut être l'un ou l'autre diphenol choisi parmi les nombreux composés contenant deux groupes hydroxy phénoliques tels que l'hydroquinone, le résorcinol, le dihydroxydiphényle, le dihydroxydiphénylméthane, le dihydroxydiphényldiméthylméthane (bisphénol A), les différents dihydroxy-naphtalènes et analogues. Il ne faut pas de groupes substituants plus réactifs vis-à-vis des groupes époxy que les groupes hydroxy phénoliques.

- On peut préparer les élastomères à terminaison phénolique
-) en chauffant simplement un élastomère à terminaison carboxy avec un diphenol en présence d'un catalyseur acide ou d'un autre catalyseur approprié, ou en transformant préalablement le groupe carboxy en un groupe plus réactif tel qu'un chlorure d'acide, puis en procédant à une réaction avec un diphenol. On utilise, de préférence, un excès du diphenol pour réduire, au minimum, la liaison des molécules de la chaîne élastomère. On peut éventuellement éliminer le diphenol en excès ou on peut le conserver pour la réaction ultérieure avec des composés époxy ou d'autres ingrédients d'une composition de matières plastiques.

On a trouvé que les nouveaux élastomères à terminaison phénolique possédaient la propriété exceptionnelle de conférer une résistance aux chocs nettement améliorée aux matières plastiques qui, par ailleurs, ont tendance à être inopportunément fragiles. On réalise cet avantage très important en ajoutant de très faibles quantités d'un élastomère, quantités qui semblent être de loin inférieures à celles apparemment nécessaires d'après les connaissances antérieures. De plus, les propriétés essentielles de résistance et de rigidité ne sont pas sensiblement modifiées par suite des faibles additions requises à cet effet.

Toutefois, on peut utiliser de plus grandes proportions d'élastomères à terminaison phénolique pour assouplir les résines époxy ou d'autres matières plastiques si une rigidité maximale n'est pas requise.

Bien que l'on ne puisse expliquer totalement les raisons de "l'assouplissement" ou du renforcement de la ténacité obtenu grâce à ces nouvelles matières, on a observé qu'elles semblaient être absorbées dans la solution par les matières plastiques habituelles (par exemple, les résines époxy) auxquelles elles sont mélangées, et se séparer sous forme de petites masses plus ou moins sphériques d'une phase dispersée séparée au cours de l'allongement de la chaîne et de la réticulation finale au fur et à mesure que la résine prend et durcit. On pense que les groupes phénoliques terminaux possèdent la réactivité correcte pour venir se lier à la gangue thermodurcissable de la résine au cours des étapes finales de la réticulation de la résine, sans réduction essentielle de l'élasticité de la chaîne polymère élastomère dans ces petites masses élastomères.

EXEMPLE 1

On prépare un copolymère à terminaison carboxy d'environ 82 % de butadiène et d'environ 18 % d'acrylonitrile et ayant un poids moléculaire moyen d'environ 3200 en utilisant un initiateur d'acide azo-dicyanovalérique, comme décrit par Siebert dans le brevet des Etats-Unis d'Amérique n° 3.285.949. Cet initiateur est disponible dans le commerce et vendu sous la marque "Hycar CTBN". Ce produit sera désigné ci-après par l'abréviation "CTBN".

On mélange 3000 parties en poids de CTBN avec 260 parties de chlorure de thionyle (un peu plus de deux équivalents molaires, calculés sur le CTBN, en vue de la réaction avec les deux groupes carboxy terminaux du CTBN). L'anhydride sulfureux se dégage immédiatement. L'examen du spectre d'absorption des rayons infrarouges montre la disparition des bandes carboxy-carbonyl observées antérieurement dans le CTBN et l'apparition d'une bande d'absorption de chlo-

rure d'acide-carbonyle, ce qui indique une transformation complète des groupes carboxy en groupes de chlorure d'acide. On élimine le chlorure de thionyle n'ayant pas réagi et l'anhydride sulfureux non dégagé en chauffant à 50°C et en appliquant un vide. On mélange le produit intermédiaire avec 500 parties de bisphénol A (proportion équimolaire par rapport au chlorure de thionyle utilisé). Le chlorure d'hydrogène se dégage et, lorsque la réaction semble terminée, on applique un vide pour éliminer le chlorure d'hydrogène résiduel. Le spectre d'absorption des rayons infrarouges montre la disparition de la bande de chlorure d'acide et l'apparition d'une nouvelle bande carbonyle, caractérisant un ester phénolique.

Le produit est constitué de l'ossature caoutchouteuse initiale, chaque groupe carboxy terminal étant estérifié par un des groupes hydroxy phénoliques du bisphénol A, tandis que l'autre groupe ^{hydroxy}phénolique est le nouveau groupe terminal. En conséquence, il s'agit d'un élastomère à terminaison phénolique.

On prépare une composition de résine époxy en mélangeant 100 parties en poids d'un éther diglycidyle liquide de bisphénol A ayant un poids moléculaire moyen de 380 avec 24 parties de bisphénol A et 5 parties de l'élastomère à terminaison phénolique décrit ci-dessus. On effectue l'étape de mélange à une température de 120-150°C, tandis que l'on soumet le mélange à un vide pour éliminer les bulles. Après refroidissement à moins de 50°C, on mélange prudemment 5 parties de pipéridine sans introduire de bulles d'air dans le mélange. On coule ce mélange dans une cuvette revêtue de polytétrafluoréthylène, on le soumet à un préchauffage à 80°C éventuellement avec courte application d'un vide, pour éliminer les bulles. On durcit la composition pendant 16 heures à 120°C dans un four. On soumet le produit durci au test d'énergie de rupture décrit par Rowe, Siebert & Drake dans "Toughening thermosets with liquid butadiene/acrylonitrile polymers", "Modern Plastics", volume 47, n° 8, page 110, août 1970. On trouve une valeur moyenne d'énergie de rupture de

0,07843 kg.m/cm², ce qui indique que le produit est très tenace et résistant. Un produit semblable sans l'élastomère à terminaison phénolique possède essentiellement la même résistance, la même dureté et le même module, mais il a une énergie de rupture de 0,003565 kg.m/cm² seulement et il est très fragile.

EXEMPLE 2

On prépare un caoutchouc à terminaison phénolique en faisant réagir du CTBN avec un important excès de bisphénol A et une faible quantité d'acide p-toluène-sulfonique. On mélange 1000 parties de CTBN avec 300 parties de bisphénol A (plus de 4 équivalents molaires, calculés sur le CTBN) et une demi-partie d'acide p-toluène-sulfonique dissous dans de l'acétone, puis on chauffe à 150°C pendant deux heures. Le produit soumis à un titrage avec de la potasse alcoolique indique une réduction d'acidité allant d'une valeur équivalent à 2,70 % de COOH dans le CTBN initial à une valeur de loin inférieure équivalent à 0,74 % de COOH. Le spectre d'absorption des rayons infrarouges présente une bande d'absorption carbonyle déplacée par rapport à la bande carboxy-carbonyle précédente. Etant donné que les groupes carboxy terminaux du CTBN proviennent de l'initiateur d'acide azo-dicyanovalérique dont le groupe cyano se trouve sur le troisième atome de carbone à compter de l'atome de carbone du groupe carboxy, on pense que les groupes cyano et carboxy se combinent pour former un noyau hexagonal de glutarimide avec lequel le bisphénol A forme un produit d'addition, laissant le second groupe hydroxy phénolique du bisphénol A comme nouveau groupe terminal.

Il n'est pas nécessaire d'éliminer le bisphénol A en excès étant donné qu'il est un constituant normal des compositions de résines époxy. En conséquence, on incorpore le produit réactionnel décrit dans une composition époxy de la manière décrite à l'exemple 1. On constate que l'énergie de rupture est, en moyenne, de 0,09804 kg.m/cm².

EXEMPLE 3

On prépare des compositions de résines époxy de la manière décrite ci-dessus, mais sans le bisphéno A. On mélange 100 parties en poids d'éther diglycidyle liquide de bisphéno A avec 5 parties d'un des caoutchoucs liquides suivants et 5 parties de pipéridine, puis on durcit le mélange dans une cuvette. Les produits possèdent les propriétés suivantes :

<u>Caoutchouc liquide</u>	<u>Energie de rupture</u> <u>kg.m/cm²</u>
Hycar 1312 (copolymère de butadiène et d'acrylonitrile)	0,0018 - 0,0036
Hycar CTBN	0,0178 - 0,0285
Hycar HTBN (ester hydroxyéthyle de CTBN)	0,0089 - 0,0249
Caoutchouc à terminaison phénolique de l'exemple 1	0,0249 - 0,0285
Caoutchouc à terminaison phénolique de l'exemple 2	0,0267 - 0,0356

Il est évident que le caoutchouc ne comportant pas de groupes terminaux fonctionnels est inefficace pour éliminer la fragilité du produit de résine époxy. Le CTBN à terminaison carboxy de la technique antérieure donne un produit nettement amélioré ayant une haute énergie de rupture et résistant fortement à la croissance des craquelures. Le dérivé à terminaison hydroxy de CTBN contenant des groupes hydroxy alcooliques ou aliphatiques donne lieu à une amélioration inférieure à celle obtenue avec le CTBN à terminaison carboxy. D'autre part, les caoutchoucs à terminaison phénolique de la présente invention assurent une amélioration moyenne supérieure à celle obtenue avec les autres matières testées.

On peut utiliser ces nouveaux élastomères pour n'importe quelle application où l'on emploie habituellement le caoutchouc, étant donné

qu'ils peuvent être vulcanisés au soufre ou avec d'autres agents durcissants. En outre, on peut également les réticuler éventuellement avec des groupes terminaux fonctionnels en utilisant les agents connus appropriés à cet effet, par exemple, les polyépoxydes, les polyisocyanates et analogues. Dès lors, ils sont appropriés pour la fabrication d'articles moulés en caoutchouc, d'adhésifs, de bouche-pores et de composés de conservation en pot.

RE V E N D I C A T I O N S

1.- Elastomère à terminaison phénolique, caractérisé en ce qu'il est le produit réactionnel d'un diphéno1 avec un élastomère à terminaison carboxy.

2.- Elastomère à terminaison phénolique selon la revendication 1, caractérisé en ce que l'élastomère à terminaison carboxy comporte une terminaison carboxy à chaque extrémité, tandis que chaque groupe terminal est transformé en un groupe phénolique.

3.- Elastomère à terminaison phénolique selon la revendication 2, caractérisé en ce que l'élastomère à terminaison carboxy est une chaîne polymère à terminaison carboxy formée principalement de liaisons diéniques.

4.- Elastomère à terminaison phénolique selon la revendication 3, caractérisé en ce que l'élastomère à terminaison carboxy est un polymère liquide.

5.- Elastomère à terminaison phénolique selon la revendication 4, caractérisé en ce que l'élastomère à terminaison carboxy est formé principalement de liaisons butadiéniques.

6.- Elastomère à terminaison phénolique selon la revendication 5, caractérisé en ce que l'élastomère à terminaison carboxy est un copolymère d'une importante proportion de butadiène et d'une faible proportion d'acrylonitrile.

7.- Elastomère à terminaison phénolique selon la revendication 6, caractérisé en ce que le diphéno1 est le bisphéno1 A.

8.- Elastomère à terminaison phénolique selon la revendication 7, caractérisé en ce que la réaction consiste à estérifier chaque groupe carboxy avec un groupe hydroxy phénolique d'une molécule du diphéno1.

79350

-10-

9.- Elastomère à terminaison phénolique selon la revendication 8; caractérisé en ce qu'il est un produit d'addition diphénolique des groupes terminaux transposés de l'élastomère à terminaison carboxy.

Bruxelles le 4 janvier 1973.
Par Pon de la société THE B.F. GOODRICH COMPANY

OFFICE DES INVENTIONS s.p.a.

J. DE ANGEON
Conseil en brevets

July